

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-064046

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl.

G03C 27/12

(21)Application number : 11-237758

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 25.08.1999

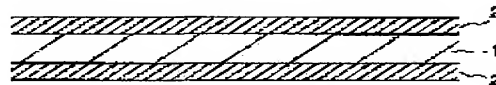
(72)Inventor : SUZUKI TAKANOBU
TSUNEKAWA TAKEYUKI

(54) GLASS LAMINATE, ITS PRODUCTION AND LAMINATED SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To function a glass laminate as a fire door in the event of a fire and as safety glass in the normal time by laminating and forming a thermosetting type silicone resin layer essentially consisting of silicone consisting of dimethylsiloxane as a main monomer component between two glass sheets.

SOLUTION: The silicone resin layer 1 consisting of a composition which consists essentially of the silicone consisting of the dimethylsiloxane as the main monomer component and is added with components to assist processability, heat resistance, mechanical properties, adhesiveness, fire retardance, reliability, or the like, at need is laminated and formed at about a thickness of 20 μ m to 2 mm between at least the two glass sheets 2. As a result, the glass laminate having safety at ordinary temperature and has the fire preventiveness capable of preventing the spread of fire by radiation heat is obtained. This silicone resin layer 1 is preferably of a thermosetting type and is preferably formed by laminating and forming the layer in an uncured state, then subjecting the layer to a pressurization treatment in an autoclave. Further, the safety may be improved by laminating a film layer having a high destruction energy value thereon.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

特開 2001-64046

(P 2001-64046A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int. Cl.
C 03 C 27/12

識別記号

F I
C 03 C 27/12テ-マコ-ド (参考)
K 4G061

審査請求 未請求 請求項の数 5

O L

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-237758

(22) 出願日 平成11年8月25日 (1999.8.25)

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 鈴木 隆信

滋賀県長浜市三ッ矢町5番8号 三菱樹脂株
式会社社長浜工場内

(72) 発明者 恒川 武幸

滋賀県長浜市三ッ矢町5番8号 三菱樹脂株
式会社社長浜工場内

F ターム (参考) 4G061 AA03 AA04 AA06 AA28 BA01

CB05 CB16 CD02 CD18 CD20

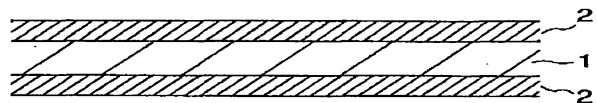
DA29 DA38

(54) 【発明の名称】 ガラス積層体、その製造法及び積層シート

(57) 【要約】

【課題】 常温における安全性、輻射熱による延焼を防ぐことができる優れた防火性の両方を満足するガラス積層体を提供する。

【解決手段】 少なくとも2枚のガラス板1の間に、ジメチルシロキサンを主なモノマー成分とするシリコーンを主成分とした組成物からなるシリコーン樹脂層2が積層形成されていることを特徴とするガラス積層体。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】少なくとも 2 枚のガラス板の間に、ジメチルシロキサンを主なモノマー成分とするシリコーンを主成分とした組成物からなるシリコーン樹脂層が積層形成されていることを特徴とするガラス積層体。

【請求項 2】少なくとも 2 枚のガラス板の間に、加熱硬化型シリコーン樹脂層が積層形成されていることを特徴とするガラス積層体。

【請求項 3】少なくとも 2 枚のガラス板の間に、シリコーン樹脂層が未硬化の状態に積層形成された後、オートクレーブにより加圧処理を行うことを特徴とするガラス積層体の製造法。

【請求項 4】シリコーン樹脂層と高速衝撃試験における破壊エネルギー値で 200 kgf・mm 以上のフィルム層とが積層形成されていることを特徴とする積層シート。

【請求項 5】ガラス板の表面にシリコーン樹脂層と高速衝撃試験における破壊エネルギー値で 200 kgf・mm 以上のフィルム層とが積層形成されていることを特徴とするガラス積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、火災時には防火戸として機能し、平常時には安全ガラスとして機能するガラス積層体に関し、またガラス積層体を構成する積層シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ビルディング、百貨店、スーパー等の大型の建物が増加するにつれて火災時に火災や煙を遮断して延焼を最小限に食い止める防火戸の機能と、常温において破損しても破片が飛散せず、貫通孔を生じない安全ガラスの機能の両方を実現するために、耐熱性の高いフッ素樹脂フィルムとガラスとを積層したガラス積層体が提案されている（特願平 2-414822 号、特開平 8-132560 号）。さらに、樹脂フィルムと粘着材層から形成される樹脂中間層を用いたものが提案されている（特開平 7-138051 号）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の技術の内、前者のフッ素樹脂フィルムを用いる技術では、破片の飛散を防止する安全性や、貫通孔を生じ難く炎が直接侵入することを未然に防ぐと言う意味での防火性に対しては効果的であったが、火災から発せられる熱線が安全ガラス面を通して侵入する熱により可燃物が発火したり、可燃物が分解ガス化して発火・引火することによって引き起こされる輻射熱による延焼までは抑えきれなかった。

【0004】そこで、本発明は常温における安全性とともに、輻射熱による延焼を防ぐことができるという優れた防火性の両方を満足するガラス積層体およびガラス積層体を構成する積層シートを提供することを目的とす

る。

【0005】

【課題を解決する手段】本発明は、少なくとも 2 枚のガラス板の間に、ジメチルシロキサンを主なモノマー成分とするシリコーンを主成分とした組成物からなるシリコーン樹脂層が積層形成されていることを特徴とするガラス積層体であり、常温における安全性とともに、輻射熱による延焼を防ぐことができるという優れた防火性の両方を満足することができる。さらに、シリコーン樹脂層が、ジメチルシロキサンを主なモノマー成分とするシリコーンを主成分とした組成物からなるため、比較的透明性、機械物性に優れる。

【0006】また本発明は、少なくとも 2 枚のガラス板の間に、加熱硬化型シリコーン樹脂層が積層形成されていることを特徴とするガラス積層体であり、加熱硬化型シリコーンが常温で硬化反応が進まないでガラスとの積層化のセッティングが容易で、しかも加熱によって反応速度を制御でき、接着並びに硬化の速度を大きくして製造効率を上げることができる。加熱硬化型シリコーン樹脂のなかでも特に縮合硬化型のシリコーンは反応副生成物が発生しやすいのであるが、これら副生成物が加熱により系外に除去され残存しないので不純物を嫌う用途に適し、しかもシリコーン本来の透明性に優れるガラス積層体が得られる。

【0007】また本発明は、少なくとも 2 枚のガラス板の間に、シリコーン樹脂層が未硬化の状態に積層形成された後、オートクレーブにより加熱加圧を行うことを特徴とするガラス積層体の製造法であり、加圧と同時の加熱によって反応速度を制御できるので接着並びに硬化を早くできるばかりか、シリコーン樹脂以外の従来あるガラス接着用樹脂（ポリビニルブチラルなど）を介しての加熱接着が同時に可能となる。とりわけ、縮合硬化型シリコーンやパーオキシド硬化型シリコーン等の硬化反応で生成する低分子量の反応副生成物のある系やシリコーンの特性を改良するために添加される添加剤で揮発性の高い成分のある系においては、加圧によりそれら反応副生成物乃至成分を系外への除去もしくは樹脂層への溶解により気泡発生などの悪影響を抑え外観・物性の低下を防げるのでシリコーン樹脂の選択の制限がなくなる。さらに本発明に使用するオートクレーブは従来よりあるポリビニルブチラルなどをを用いた積層、合わせ加工設備そのものであり、これをそのまま活用できる結果、ガラス積層体が効率的に得られ、その製造効率も大きい。

【0008】また本発明は、シリコーン樹脂層と高速衝撃試験における破壊エネルギー値で 200 kgf・mm 以上のフィルム層とが積層形成されていることを特徴とする積層シートであり、ドライミネート法などによりガラス板表面に積層することができ、得られるガラス積層体は、常温においては、高速衝撃試験における破壊エネル

ギ一値で200kgf・mm以上のフィルム層の効果により、ガラス積層体の衝撃に対する安全性が向上するとともに、シリコーン樹脂層の効果により防火性に優れるという性能が得られる。さらには高価なシリコーン樹脂を節約しながらもシリコーン樹脂の弱点である衝撃に対する安全性をかばい、かつシリコーン樹脂の特長である防火性を損ねない。

【0009】また本発明は、ガラス板表面に、シリコーン樹脂層と高速衝撃試験における破壊エネルギー値で200kgf・mm以上のフィルム層とが積層形成されていることを特徴とするガラス積層体であり、常温においては、高速衝撃試験における破壊エネルギー値で200kgf・mm以上のフィルム層の効果により、ガラス積層体の衝撃に対する安全性が向上するとともに、シリコーン樹脂層の効果により防火性に優れるという性能が得られる。さらには高価なシリコーン樹脂を節約しながらもシリコーン樹脂の弱点である衝撃に対する安全性をかばい、かつシリコーン樹脂の特長である防火性を損ねない。

【0010】

【発明の実施の態様】以下、本発明を図面に基づいて詳細に説明する。

【0011】図1は本発明のガラス積層体の一例を示す概略断面図、図2は本発明のガラス積層体の別の例を示す概略断面図、図3は本発明において高速衝撃試験を行うための装置を示す概略正面図、図4は高速衝撃試験から破壊エネルギーを算出する概要を示すグラフである。

【0012】本発明は、図1に示すように少なくとも2枚のガラス板1の間に、ジメチルシロキサンを主なモノマー成分とするシリコーンを主成分とした組成物からなるシリコーン樹脂層2が積層形成されていることを特徴とするガラス積層体である。

【0013】本発明において使用するガラス板1としては、ソーダライムガラス、ボロシリケートガラス等の一般のガラスの外、耐熱結晶化ガラス、網入りガラス、強化ボロシリケートガラス等、建設省告示第1125号の防火試験に合格する透明ガラス板が好ましく採用でき、一般のガラス板の場合、前記建設省告示第1125号の防火試験に合格する透明ガラス板を貼り合わせることが好ましい。

【0014】本発明における、シリコーン樹脂層2としてはその種類を問わず、材料形態としてはジメチルシロキサンを主なモノマー成分としたポリジメチルシロキサンを主成分とした組成物からなるミラブル型シリコーンゴム、液状硬化型シリコーンゴム等のゴムや、シリコーンワニス、シリコーン塗料等のレジンに分類されるシリコーンを単独使用もしくは併用でき、反応形態としては付加反応型シリコーン樹脂、縮合反応型シリコーン樹脂等が使用できる。

【0015】特にフィルムへの加工性、ガラス面、他のプラスチックフィルム面への積層性・加工性等を考慮す

ると加熱硬化型シリコーンが最も好適に使用でき、ミラブル型シリコーンゴム、液状硬化型シリコーンゴム等のゴムや、シリコーンワニス、シリコーン塗料等のレジンに分類されるシリコーンを単独使用もしくは併用するのが好ましい。

【0016】ジメチルシロキサンを主なモノマー成分としたポリジメチルシロキサンにおける他のモノマー成分としては、メチル基のひとつないしは二つ（末端についてはひとつないしは三つ）をビニル基、フェニル基、（長鎖）アルキル基、フルオロアルキル基、ヒドロキシアル基（＝シラノール基）、アミノ基、グリシジル基、アルコキシ基、塩素、水素等で置換したモノマーが応用できる。

【0017】シリコーン単独では成しえない特性例えば加工性、耐熱性、機械物性、接着性、難燃性、信頼性等を補助する目的でポリジメチルシロキサン以外の充填材、加硫剤、特性向上剤などの成分を添加してもよい。

【0018】充填材としてはシリカ、けいそう土、石英粉、炭酸カルシウム、シリコーンレジン、カーボン等が用いられる。また加硫剤としては有機過酸化物、変性シラン、変性シロキサン、アルコキシシラン、白金化合物等が用いられ、硬化性の調整のため反応抑制剤としてアセチレンアルコール、環状メチルビニルシロキサン等が用いられる。また特性向上剤としては末端シラノール基あるいは末端アルコキシ基含有低粘度シリコーンオイル・シリコーンレジン、シラン化合物（以上加工助剤）、鉄、ニッケル等の金属酸化物、金属有機酸塩（以上耐熱向上剤）酸化カルシウム、酸化バリウム等の酸受容体（以上加硫戻り防止剤）白金化合物、酸化鉄、酸化チタン、カーボン（以上難燃性付与剤）シランカップリング剤（以上接着向上剤）等が用いられる。

【0019】また本発明は、少なくとも2枚のガラス板1の間に、加熱硬化型シリコーン樹脂層が積層形成されていることを特徴とするガラス積層体であり、図1に示すシリコーン樹脂層2として特に加熱硬化型シリコーンを採用したもので、加硫剤として有機過酸化物、白金化合物と反応抑制剤の組み合わせ等を応用することが可能である。

【0020】シリコーン樹脂層2の厚さは防火安全ガラスとしての防火性、安全性を損なわない範囲で選択できるが、シリコーン樹脂層2単層の場合は20μmないし2mmが特に好適である。

【0021】シリコーン樹脂層2の応用による防火性、特に火災時における効果的な熱線遮断性を成しうる機構の詳細は不明であるが、シリコーンの分解再結合による無定形酸化ケイ素化による断熱層化、残存した充填剤用シリカによる断熱層化等が予測される。

【0022】また本発明は、少なくとも2枚のガラス板1の間に、シリコーン樹脂層2が未硬化の状態で積層形成された後、オートクレーブにより加圧処理を行うこと

を特徴とするガラス積層体の製造法であり、例えばガラス板 1 の表面を必要に応じて接着剤、接着向上剤等で前処理した後、2 枚のガラス板 1 の間にシリコン樹脂層 2 のフィルムをセッティングするもしくはコーティングにより形成し、オートクレーブ内で加熱加圧処理する方法が工業的にも好適である。

【0023】本発明はまた、図 2 に示すようにシリコン樹脂層 2 と高速衝撃試験における破壊エネルギー値で 200 kgf・mm 以上のフィルム層 3 とが積層形成されていることを特徴とする積層シート乃至は、ガラス板 1 表面に、シリコン樹脂層 2 と高速衝撃試験における破壊エネルギー値で 200 kgf・mm 以上のフィルム層 3 とが積層形成されていることを特徴とするガラス積層体である。

【0024】本発明において、耐衝撃性が高速衝撃試験における破壊エネルギー値で 200 kgf・mm 以上のフィルム 3 は、シリコン樹脂層 2 及びシリコン樹脂層が形*

- ・試験機：(株)島津製作所製「ハイドロショット HM-1 型」
- ・測定雰囲気：23 (±1) °C、50 (±10) % RH
- ・棒状治具 51 先端形状：2R=0.5 インチ径の半球形
- ・ " 材質：ジュラルミン
- ・ " 打ち抜き速度：3 m/s
- ・ " 応力検出方式：ロードセル方式
- ・フィルム固定枠 54 内径：D=2 インチ

この条件で測定された破壊エネルギー値が 200 kgf・mm 未満の場合は積層効果が低く積層する目的が薄れるばかりでなく、積層する目的に対する積層する手間の比重が大きくなるので好ましくない。

【0026】破壊エネルギー値が 200 kgf・mm 以上を達成するためにはフィルムの材質・厚さにより、また防火安全ガラスとしての防火性、安全性を損なわない範囲で選択され、例えば厚さ 188 μm のポリエチレンテレフタレート二軸延伸フィルム、厚さ 100 μm のポリカーボネートフィルム、透明性は損なうが意匠性で有効であれば厚さ 120 μm、重さ 120 g/m² の平織のガラスクロスなどが好適に使用できる。工業的には場合によってはコストを考慮する必要もある。

【0027】また、破壊エネルギー値が 200 kgf・mm に満たないフィルムでも 2 枚以上重ね合わせた状態での破壊エネルギー値が 200 kgf・mm 以上となればよい。

【0028】この場合のシリコン樹脂層 2 の厚さは防火安全ガラスとしての防火性、安全性を損なわない範囲で選択できるが、20 μm ないし 2 mm が特に好適である。

【0029】シリコン樹脂層 2 と高速衝撃試験における破壊エネルギー値で 200 kgf・mm 以上のフィルム層 3 に加えて、フッ素樹脂フィルムを積層形成して難燃性を補助することもでき、例えば、モノマー成分がフッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素系モノマーの単独重

* 成されてなるガラス積層体の機械物性を補う意味で使用できる。

【0025】ここで、高速衝撃試験の方法を以下に説明する。図 3 に高速衝撃試験装置概要を、図 4 にエネルギー算出方法の概要を示した。図 3 に示すように、応力変換器 52、出力装置 53 に接続されたロードセルを備えた棒状治具 51 で、フィルム固定枠 54 に固定されたフィルム 3 を高速で打ち抜いたときに棒状治具 51 が受けた応力 (kgf) を出力装置 53 により、図 4 に示すように応力 (kgf) : 棒状治具の変位 (mm) のグラフから破壊開始点から破壊終了点までの応力を積算して破壊エネルギーを算出する方式の試験機を使用し、以下の測定条件で評価した値を破壊エネルギー値 (kgf・mm) とした。

(破壊エネルギー値は以後、断りがなければこの条件で測定・評価された値を指すものとする。)

合体または共重合体、あるいは前記含フッ素系モノマーにエチレン、アルキルビニルエーテル等のビニルモノマーなどが併用された共重合体などがある。

【0030】そして、フィルム状に成形できるもの、すなわち、熱溶融成形可能なものであればよく、テトラフルオロエチレンの単独重合体以外のフッ素樹脂は特に制限なく使用することができる。

【0031】具体的にはポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、などが挙げられる。特に加工性、難燃性、透明性、接着性、ガラス積層体としての安全性等の観点より、フッ化ビニリデンを 20 重量%以上含むビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が好適である。

【0032】フッ素樹脂フィルムの厚さはシリコン樹脂層 2 の難燃性を補助する効果の他ガラス積層体としての防火性、安全性を損なわない範囲で選択され、50 μm から 1 mm の範囲が好適である。

【0033】本発明のガラス積層体の製造方法としては、まずシリコン樹脂層 2 としてシリコンフィルムを作製した後、予め準備した耐衝撃性が高速衝撃試験に

おける破壊エネルギー値で200kgf・mm以上のフィルム3、あるいはフッ素樹脂フィルムと表面処理、接着剤、粘着剤、熱ラミネート等の方法を組み合わせて積層した後、ガラス板1と貼り合わせる方法を採用できる。

【0034】ガラス板1の貼り合わせは、ガラス表面を必要に応じて接着剤、接着向上剤等で前処理した後、2枚のガラス板1の間にシリコーン樹脂層2と高速衝撃試験における破壊エネルギー値で200kgf・mm以上のフィルム3との積層体をセッティングするもしくはコーティングにより形成し、ゴム袋に入れて袋内を減圧して或いはゴム製ニップロール間を通して或いはオートクレープ処理で或いは真空プレス（減圧下でセッティング後プレス）等により加圧し、場合によって加熱を併用する方法が工業的にも好適である。

【0035】シリコーンフィルムを予め作製する方法としては例えば旧来より知られているカレンダー成形の他、シリコーン樹脂に対して離型フィルムとして働くフィルム上に押出コート、プレス、カレンダー法等によりフィルム状に成形した後、加熱、放射線照射等の公知の方法により架橋・硬化し、離型フィルムを剥がして得る等が可能である。

【0036】さらにシリコーン樹脂層2に耐衝撃性が高速衝撃試験における破壊エネルギー値で200kgf・mm以上のフィルム3、あるいはフッ素樹脂フィルムを積層する場合にはこれらフィルムに接着剤、接着向上剤等で前処理してシリコーンに対して親和性を持たせておき、その表面に押出コート、プレス、カレンダー法等によりフィルム状に成形した後、加熱、放射線照射等の公知の方法により架橋・硬化して積層接着とシリコーンの硬化を同時に達成する方法も可能で効率的である。

【0037】また、シリコーン樹脂を未硬化状態でガラス板1にコーティングし、予め準備した耐衝撃性が高速衝撃試験における破壊エネルギー値で200kgf・mm以上のフィルム3、あるいはフッ素樹脂フィルムに表面処理、接着剤、粘着剤、熱ラミネート等の方法を組み合わせて積層した後、同工程の熱、圧力により同時にシリコーン樹脂層2の硬化・接着を促進する方法も実施可能である。

【0038】

【発明の効果】本発明は、少なくとも2枚のガラス板の間に、ジメチルシロキサンを主なモノマー成分とするシリコーンを主成分とした組成物からなるシリコーン樹脂層が積層形成されていることを特徴とするガラス積層体であるので、常温においてはガラス積層体の衝撃に対する安全性が向上するとともに、シリコーン樹脂層の効果により防火性に優れるという性能が得られる。

【0039】

【実施例】以下実施例を挙げて詳細に説明する。

【0040】（実施例1）主にジメチルシロキサンと少量のメチルビニルシロキサンからなるシリコーンとシリ

カからなるミラブル型シリコーンゴムKE-9510U（信越化学（株）製）100重量部にp-クロロベンゾイルパーオキサイド3重量部を加えて室温下で2本ロールによりカレンダー成形を行い、厚さ800μmのシリコーンフィルムを得た。

【0041】一方厚さ4mmの耐熱性透明結晶化ガラスファイアライト（日本電気硝子（株）製）を2枚用意し上記シリコーンフィルムをその間に挟みかけた状態でセッティングし、雰囲気を20Torrに減圧した後完全に積層・セッティングして引き続き120℃、2kgf/cm²、20分間の条件で加熱プレス（＝真空プレス）した。その結果透明性に優れ気泡等の欠陥部のない外観に優れたガラス積層体を得た。

【0042】得られたガラス積層体の特性を以下に示した項目について評価・判定しその結果を表1に示した。

【0043】＜安全性＞JIS R 3205に準じてショットバッグ試験を行い、次の要領で判定を行った。

【0044】

◎・・・加撃体を120cm高さから衝突させて合格

○・・・加撃体を75cm高さから衝突させて合格

△・・・加撃体を30cm高さから衝突させて合格

×・・・加撃体を30cm高さから衝突させても不合格

＜防火性＞ガラス積層体を800×500mmサイズで加工し、同サイズにくり抜かれた鉄枠のくり抜かれた部分に端面をシリコーンシーラント及びガラスウールで気密接着してはめ殺しにした鉄枠との複合材を作製し、建設省告示第1125号に準じた甲種防火戸の試験を行い、合否判定を行った。

【0045】

○・・・合格

×・・・不合格

さらに同試験において試験終了時点における複合材の防火安全ガラスの非加熱面側のガラス中心部の1）表面の温度をアルミナ系接着剤にて固着した熱電対により、2）水平方向に1m離れた位置における熱流密度を熱伝導率既知の熱抵抗板両表面に熱電対を配してその温度差により計測する原理に基づいた熱流計ShothermHFM（昭和電工（株）製）により測定し、次の要領で判定を行った。

【0046】

◎・・・1）が300℃未満、もしくは2）が0.2W/cm²未満

○・・・1）が400℃未満、もしくは2）が0.3W/cm²未満

△・・・1）が500℃未満、もしくは2）が0.5W/cm²未満

×・・・1）が500℃以上、もしくは2）が0.5W/cm²以上

＜透明性＞JIS K 7105に準じて光線透過率を測定し、次の要領で判定を行った。

【0047】

○・・・85%以上

△・・・70%以上

×・・・70%未満

＜耐熱性＞JISR3205に準じて耐熱試験、煮沸試験を行い、次の要領で判定を行った。

【0048】

○・・・いずれも合格

△・・・いずれか合格

×・・・いずれも不合格

（実施例2）主にジメチルシロキサンと少量のメチルビニルシロキサンからなるシリコンとシリカからなるミラブル型シリコンゴムKE-9510U（信越化学

（株）製）100重量部に白金化合物0.5重量部を加えて、室温の下で、2本ロールによりカレンダー成形を行い、両ロールに沿わせて挿入した2枚の二軸延伸PETフィルム（厚さ100 μ m、両面にシリコン系接着剤をコートしたもの）の間に厚さ400 μ mのシリコンが積層された総厚さ600 μ mのフィルムを得た。

【0049】一方、厚さ4mmの耐熱性透明結晶化ガラスを2枚用意し、上記シリコン積層フィルムの両面にシリコン系粘着剤をコーティングしたものと片面ずつ速度2m/min線圧10kgf/cm²のニップロールで室温下加圧接着・脱泡した。その結果透明性に優れ気泡等の欠陥部のない外観に優れた防火安全ガラスを得た。この特性を実施例1で示した項目について付記した要領で評価・判定しその結果を表1に示した。

【0050】（実施例3）オキシム型1液縮合液状シリコンゴムTSE382（東芝シリコン（株）製）100重量部を、室温の下で、2本ロールによりカレンダー成形を行い、両ロールに沿わせて挿入した2枚の二軸延伸PETフィルム（厚さ100 μ m、両面にシリコン系接着剤をコートしたもの）の間に厚さ400 μ mのシリコンが積層された総厚さ600 μ mのフィルムを得た。

【0051】一方、厚さ4mmの耐熱性透明結晶化ガラスを2枚用意し、上記シリコン積層フィルムの両面にシリコン系粘着剤をコーティングしたものと片面ずつ速度2m/min線圧10kgf/cm²のニップロールで室温下加圧接着・脱泡した。その結果透明性に優れ気泡等の欠陥部のない外観に優れた防火安全ガラスを得た。この特性を実施例1で示した項目について付記した要領で評価・判定しその結果を表1に示した。

【0052】（実施例4）主にジメチルシロキサンと少量のメチルビニルシロキサンからなるシリコンとシリカからなるミラブル型シリコンゴムKE-9510U（信越化学（株）製）100重量部にp-クロロベンゾイルパーオキサイド3重量部を加えて室温下で2本ロールによりカレンダー成形を行い、両ロールに沿わせて挿入した2枚の二軸延伸PETフィルムの間に厚さ400

μ mのシリコンが積層されたフィルムを得た。

【0053】一方厚さ4mmの耐熱性透明結晶化ガラスファイアライト（日本電気硝子（株）製）を2枚用意し、まず上記シリコンフィルムの片面のPETフィルムを剥がして片側のガラス面に室温下加圧ゴムロールにより密着させ、次にもう片面のPETフィルムを剥離し、別に用意した厚さ250 μ mの変性EVAフィルム、デュミランF300をその剥離面上に室温下加圧ゴムロールにより密着させ、その上にもう1枚のガラスを載せて2枚のガラスで挟み、セッティングを行った。80℃に予熱した後加圧ゴムロールで仮圧着し、さらに120℃、2kgf/cm²、20分間の条件でオートクレープ処理した。その結果透明性に優れ気泡等の欠陥部のない外観に優れたガラス積層体を得た。

【0054】得られたガラス積層体の特性を実施例1で示した項目について評価・判定しその結果を表1に示した。

【0055】（実施例5）シリコン粘着剤TSR1516（東芝シリコン（株）製）100重量部にp-クロロベンゾイルパーオキサイド3重量部シランカップリング剤1重量部を加えたトルエン溶液をロールコーターにより、厚さ4mmの耐熱性透明結晶化ガラス上に塗布・乾燥し、乾燥後シリコンの厚さが200 μ mとなるよう数回繰り返し加工を行った。

【0056】このシリコン粘着剤加工ガラスを2枚用意し、シリコン粘着剤面同士を内側に向け、さらにシリコン粘着剤間に厚さ100 μ mの二軸延伸PETフィルムをその間に挟みかけた状態でセッティングし、雰囲気を20Torrに減圧した後、完全に積層・セッティングして、引き続き120℃、2kgf/cm²、20分間の条件で加熱プレス（＝真空プレス）した。その結果シリコン樹脂層2と二軸延伸PETフィルムとの総厚さ500 μ mの、透明性に優れ気泡等の欠陥部のない外観に優れたガラス積層体を得た。この特性を実施例1で示した項目について評価・判定しその結果を表1に示した。

【0057】（実施例6）主にジメチルシロキサンと少量のメチルビニルシロキサンからなるシリコンとシリカからなるミラブル型シリコンゴムKE-9510U（信越化学（株）製）100重量部にp-クロロベンゾイルパーオキサイド3重量部を加えて室温下で2本ロールによりカレンダー成形を行い、厚さ400 μ mのシリコンフィルムを得た。

【0058】一方厚さ4mmの耐熱性透明結晶化ガラスファイアライト（日本電気硝子（株）製）を2枚用意し上記シリコンフィルムをその間に挟みかけた状態でセッティングし、雰囲気を20Torrに減圧した後、完全に積層・セッティングして引き続き120℃、2kgf/cm²、20分間の条件で加熱プレス（＝真空プレス）した。その結果透明性に優れ気泡等の欠陥部のない外観に優れたガラス積層体を得た。

【0059】得られたガラス積層体の特性を以下に示した項目について評価・判定しその結果を表1に示した。

【0060】（実施例7）主にジメチルシロキサンと少量のメチルビニルシロキサンからなるシリコーンとシリカからなるミラブル型シリコーンゴムKE-9510U（信越化学（株）製）100重量部に白金化合物0.5重量部を加えて、室温の下で、2本ロールによりカレンダー成形を行い、両ロールに沿わせて挿入した2枚の二軸延伸PETフィルム（厚さ25 μ m、両面にシリコーン系接着剤をコートしたもの）の間に厚さ400 μ mのシリコーンが積層された総厚さ450 μ mのフィルムを得た。

【0061】一方、厚さ4mmの耐熱性透明結晶化ガラスを2枚用意し、上記シリコーン積層フィルムの両面にシリコーン系粘着剤をコーティングしたものと片面ずつ速度2m/min線圧10kgf/cm²のニップロールで室温下加圧接着・脱泡した。その結果透明性に優れ気泡等の欠陥部のない外観に優れた防火安全ガラスを得た。この特性を実施例1で示した項目について付記した要領で評価・判定しその結果を表1に示した。

【0062】（比較例1）一般の合わせガラス用中間膜として汎用化されている厚さ760 μ mのポリビニルブチラルフィルムを厚さ4mmの耐熱性透明結晶化ガラス2枚の間に挟んで積層・セッティングして90℃、2kgf/cm²、5分間の条件で加熱プレス及び120℃、10kgf/cm²、20分間の条件でオートクレープ処理した。その結果透明性に優れ気泡等の欠陥部のない外観に優れた安全ガラスを得た。この特性を実施例1で示した項目について評価・判定しその結果を表1に示した。

【0063】（比較例2）ビニルデンフルオライド*30

*トラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（共重合比が40:40:20（重量%））からなる厚さ600 μ mのフッ素樹脂フィルムを押出成形し、その両表面にアミン系シランカップリング剤を0.03 μ m塗布した積層フィルムを得た。

【0064】一方厚さ4mmの耐熱性透明結晶化ガラスを2枚用意し、前記積層フィルムをその間に挟んでセッティングし、140℃に予熱した後、速度1m/min線圧10kgf/cmのニップロールで加圧接着・脱泡した。その結果透明性に優れ気泡等の欠陥部のない外観に優れたガラス積層体を得た。この特性を実施例1で示した項目について評価・判定しその結果を表1に示した。

【0065】（比較例3）ビニルデンフルオライド-トラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（共重合比が40:40:20（重量%））からなる厚さ300 μ mのフッ素樹脂フィルムを2枚用意しその間にアンチモン・スズ酸化物を分散塗布した厚さ50 μ mの透明熱線カット性二軸延伸PETフィルム（住友大阪セメント（株）製）をアクリル系接着剤を介して挟んで接着した総厚さ650 μ mの積層フィルムを得た。

【0066】一方厚さ4mmの耐熱性透明結晶化ガラスを2枚用意しその間に挟んでセッティングし、140℃に予熱した後、速度1m/min線圧10kgf/cmのニップロールで加圧接着・脱泡した。その結果透明性に優れ気泡等の欠陥部のない外観に優れた防火安全ガラスを得た。この特性を実施例1で示した項目について評価・判定しその結果を表1に示した。

【0067】

【表1】

実施例No.	積層フィルムの 耐衝撃性 破壊エネルギー 値kgf・mm	安全性	防火性		透明性	耐熱性
			甲種防火 戸合否	遮熱性		
実施例1	—	○	○	○	○	○
実施例2	390	◎	○	○	○	○
実施例3	390	◎	○	○	○	○
実施例4	—	○	○	○	○	○
実施例5	215	○～◎	○	○	○	○
実施例6	—	△	○	○	○	○
実施例7	88	○	○	○	○	○
比較例1	—	◎	×	×	○	○
比較例2	—	◎	×	×	○	○
比較例3	—	◎	×	×	○	○

表1の結果からもわかるように、本発明のガラス板表面に、ジメチルシロキサンを主なモノマー成分とするシリコーンを主成分とした組成物からなるシリコーン樹脂層が積層形成されている実施例1、6、あるいは加熱硬化

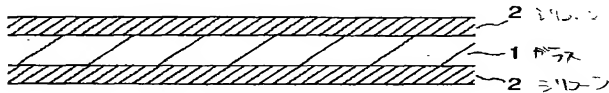
型シリコーン樹脂層が積層形成されている実施例4のガラス積層体は、常温における安全性、防火性に優れ、特に火災を想定した場合の同状況下における熱線遮断性にも優れ、本用途に好適であることがわかる。またガラス

板 1 表面に、シリコン樹脂層と高速衝撃試験における破壊エネルギー値で 88 kgf・mm のフィルム層とが積層形成されている実施例 7 のガラス積層体も同様に、常温における安全性、防火性に優れ、特に火災を想定した場合の同状況下における熱線遮断性にも優れ、本用途に好適であることがわかる。

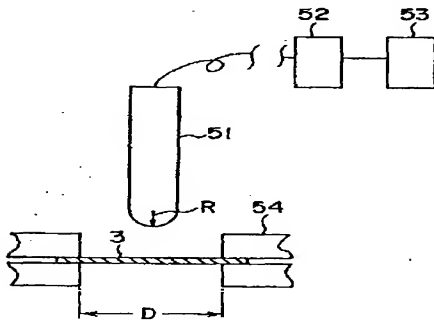
【0068】また、ガラス板 1 表面に、シリコン樹脂層と高速衝撃試験における破壊エネルギー値で 200 kgf・mm 以上のフィルム層とが積層形成されていることを特徴とするガラス積層体は実施例 2、3 及び 5 に示すように常温における安全性が◎あるいは◎～○と極めて優れており、防火性に優れ、特に火災を想定した場合の同状況下における熱線遮断性にも優れている。

【0069】一方従来より一般の合わせガラス用中間膜として知られている比較例 1 のポリビニルブチラルや、防火合わせガラス用中間膜として知られている比較例 2 のフッ素樹脂のフィルムあるいは窓貼り用等に使用されている常温で熱線カット性を有する比較例 3 に示す蒸

【図 1】



【図 3】



着フィルムを用いた場合には火災時の熱線遮断性を満足するに至らず、本発明のガラス積層体は、常温における安全性、輻射熱による延焼を防ぐことができる優れた防火性の両方を満足するという優位性が示された。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のガラス積層体の一例を示す概略断面図。

【図 2】 本発明のガラス積層体の別の例を示す概略断面図。

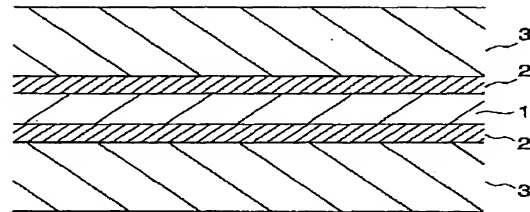
10 【図 3】 本発明において高速衝撃試験を行うための装置を示す概略正面図。

【図 4】 高速衝撃試験から破壊エネルギー値を算出する概要を示すグラフ。

【符号の説明】

- 1 ガラス板
- 2 シリコン樹脂層
- 3 高速衝撃試験における破壊エネルギー値で 200 kgf・mm 以上のフィルム層。

【図 2】



【図4】

